

Poröser Keramikkörper und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers, insbesondere einer Filtermembran sowie einen porösen Keramikkörper und dessen Verwendung in einem Filter, insbesondere in einem sogenannten „Cross-flow Filter“.

In verschiedensten technischen Bereichen, wie z.B. im Chemie-Ingenieurwesen, in der Lebensmitteltechnik usw. müssen flüssige Stoffströme (Fluide) gefiltert werden. Je nach Größe der herauszufilternden Stoffe unterscheidet man hierbei Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF) und Nanofiltration (NF). Je kleiner die herauszufilternden Stoffe sind, desto höhere Anforderungen werden an die Filtertechnik und die hierbei verwendeten Filtermembranen gestellt.

Für MF-, UF- und NF-Filteranwendungen ist aus dem Stand der Technik die sogenannte „Cross-flow Filtration“ bekannte, bei welcher der zu filternde Stoffstrom parallel zur Filteroberfläche fließt. Bei dem druckgetriebenen Trennprozess in der Cross-flow Filtration wird der zu filternde Stoffstrom durch die Filtermembran in zwei Ausgangsströme aufgeteilt, nämlich einen gereinigten Strom, das sogenannte Filtrat oder Permeat und einen zweiten Strom, den sogenannten Rückstandsstrom bzw. Retentat.

Durch die zum Zuführstrom bzw. zur Filtermembran senkrechte Ableitung des Filtrats bzw. Permeats kann man bei der Cross-flow Filtration zwei Geschwindigkeiten unterscheiden, und zwar die Filtratgeschwindigkeit senkrecht zur Filteroberfläche und die Cross-flow Geschwindigkeit parallel zur Filteroberfläche. Bei der Cross-flow Filtration kommt es insbesondere auf die Optimierung des Verhältnisses von Filtratgeschwindigkeit zu Cross-flow Geschwindigkeit an. Die Cross-flow Geschwindigkeit, die ein Mittelwert des Stoffstroms am Eingang und am Ausgang des Filters darstellt, liegt bei bekannten industriellen Anwendungen im Bereich von 1 bis 10 m pro Sekunde, wobei sich hieraus bei 2,5 bar TMP (siehe unten) im Test mit Wasser ein Fluss von ca. 500 bis 2500 Litern pro m^2 bar und Stunde für MF- und UF-Membranen mit Porengrößen im Bereich von 0,1 bis $1,5\mu\text{m}$ ergibt. Je nach

Anwendung als Filter stellt sich üblicherweise ein Fluss von 50 bis 500 Litern pro m² bar und Stunde ein.

Eine Erhöhung der Cross-flow Geschwindigkeit resultiert im Allgemeinen in einem Anstieg des Flusses aufgrund einer höheren Scherrate. Dies fördert eine effizientere Entfernung der Partikel aus dem Stoffstrom, da sich eine dynamische Schicht an der Membranoberfläche ausbildet. Nachteilig ist hierbei jedoch, dass mit einer erhöhten Cross-flow Geschwindigkeit ein erhöhter Pumpaufwand einhergeht.

Die Filtratgeschwindigkeit ist direkt abhängig von dem über der Filtermembran aufbrachten Druck, dem sogenannten TMP (Trans-Membran Pressure), wenn eine gegebene Filteroberfläche und ansonsten gleiche Bedingungen angenommen werden. Typischerweise beträgt der TMP 5 bar, doch vereinzelt sind bereits Membranen eingesetzt worden, die bei mehr als 10 bar kontinuierlich gearbeitet haben.

Eine ideale Filtermembran gemäß der Cross-flow Filtration zeigt eine lineare Fluss/Lebenszeit-Kurve bei einem gegebenen Fluid und ansonsten unveränderten Bedingungen.

In speziellen Anwendungen können die beschriebenen Cross-flow Filter durch Schliessen des Filterausgangs auch als so genannte Dead-end Filter eingesetzt werden.

Für den Einsatz als MF- bzw. UF-Membranen in Cross-flow Filtern sind bereits Keramikmembranen bekannt. Diese bestehen typischerweise aus Oxiden der Elemente Aluminium, Silizium, Titan und Zirkon oder Mischungen davon. Die Membranen sind hierbei auf sogenannten Filterträgern angeordnet, die aus den selben Oxiden oder aus weiteren Keramiken, wie z.B. Cordierit und Siliziumkarbid, hergestellt sind.

Die Membranen aus Oxid-Keramik oder sogenannte weiße Membranen werden in einer Vielzahl von Schichten mit immer feiner werdenden Partikelgrößen auf einem Filterträger aufgesintert. Die so hergestellten weißen Keramikmembranen aus Oxidkeramik weisen innerhalb jeder Schicht eine kontinuierliche und breite Korngrößenverteilung von sehr kleinen

Partikeln auf im mikro- bzw. sub-mikro- oder nano-Bereich. Damit ergibt sich ebenfalls eine sehr breite Porengrößenverteilung, wobei insbesondere eine Vielzahl von sehr kleinen Poren mit sehr engen Porenkanälen entsteht, die durch den Anteil an Schmelzphase beim Sintern teilweise verschlossen werden, was zu sogenannten Sacklöchern (Dead Ends) führt, und einer guten Filtereigenschaft der Membran entgegensteht. Insbesondere führt dies dazu, dass der Fluss durch derartige Membranen begrenzt ist und deshalb mehr Energie zum Pumpen aufgewendet werden muss, um die oben angegebenen Cross-flow Geschwindigkeiten von 2 bis 8 m pro Sekunde bei 2 bis 5 bar TMP für MF- und UF-Filtration zu erreichen.

Um diesen Problemen entgegen zu wirken, hat es bereits Bestrebungen gegeben, die sogenannten weißen Membranen aus Oxidkeramik durch sogenannte schwarze Membranen aus nicht-oxidischer Keramik, wie z.B. SiC, zu ersetzen, da es bekannt ist, SiC-Träger für Filtermembranen mit großen Poren, aber enger Porengrößenverteilung, herzustellen (siehe Fig.2, linker und unterer Bereich). Ein Verfahren zur Herstellung einer entsprechenden Filtervorrichtung mit einer SiC-Filtermembran ist in der WO 03/024892 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden primäre α -SiC-Partikel mit einer Partikelgröße von 1 – 475 μm , ein Silizium-Spendermaterial, welches keine SiC-Verbindung ist, organische Partikel mit einer Partikelgröße von 1×10^{-5} bis 20 μm und zumindest ein organischer Binder zu einem Grünkörper geformt, anschließend getrocknet und in einem Ofen unter Schutzatmosphäre pyrolysiert, um den organischen Binder in einen Kohlenstoffbinder umzuwandeln, so dass dieser mit dem schmelzenden Siliziumspender reagiert und feines β -SiC im Nanobereich bildet, welches dann bei sehr hohen Temperaturen zu sehr feinen α -SiC-Körnern im Nanobereich umgewandelt wird, die schließlich an den Korngrenzen der primären α -SiC-Partikel die Verbindung herstellen. Dieses aufgrund der Vielzahl der Ausgangsmaterialien und den hohen Brenntemperaturen sehr aufwändige Verfahren weist zudem die Nachteile auf, dass kaum geeignete Si-Spenderstoffe zur Verfügung stehen, da Silizium bei Korngrößen $< 6 \mu\text{m}$ entzündlich ist und Gehalte von über 100 g pro m^3 Luft beim Vermahlen vermieden werden müssen. Darüber hinaus hat sich bereits bei der Herstellung von Filterträgern nach diesem Verfahren gezeigt, dass die während der Porolyse entstandenen Kohlenstoff-Verbindungen bzw. die nano-SiC Körner im für die Rekristallisation von Filterträgern üblichen Temperaturbereich keine ausreichende Rekristallisation zeigen, so dass durch die verbleibende

Feinkörnigkeit im Porenraum die Festigkeit des so gebildeten Keramikkörpers und die Durchströmbarkeit für das Permeat beeinträchtigt ist und keine für den Einsatz brauchbaren Filterträger hergestellt werden können.

Der angegebene Bereich von 1 bis 475 μm für SiC Primärpartikel ist zudem zur Herstellung von Membranen für die MF- und UF-Filtration viel zu grob. Weiter taugt das beschriebene Verfahren aus metallischem Silizium und Kohlenstoffträgern nicht zur Herstellung von Filtermembranen, weil zur vollständigen Rekristallisation der Rohstoffe nach diesem Verfahren weit höhere Temperaturen nötig sind als sie zur gezielten Einstellung von gleichmässig feinen α -SiC Partikeln für die Membrane notwendig sind und daher ein Riesenkornwachstum in der Membranschicht unvermeidlich ist. Ein Beispiel für Riesenkornwachstum ist in Fig. 6 dargestellt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von SiC-Membranen ist in der WO 92/11925 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden jedoch sogenannte Bindepartikel eingesetzt, die bei einer Temperatur sintern, die deutlich niedriger ist als die Sintertemperatur der zu verbindenden SiC-Partikel. Dies ist schon daher nicht möglich, weil reines SiC keinen Schmelzpunkt hat, partielles Aufschmelzen der Keramikpartikel aber gerade das kennzeichnende Charakteristikum beim Sintern darstellt. (Zum Sintern von SiC ist die Zugabe von sogenannten Sinterhilfsmitteln, z.B. Al, B, C notwendig, die eine geringe Menge an Schmelzphase erzeugen. Ziel dabei ist stets ein dichtes Material, das nur mittels einer Schwindung in der Grössenordnung um 20% zu realisieren und für Filterzwecke völlig ungeeignet ist)

SiC rekristallisiert dagegen bei entsprechend hohen Temperaturen über Oberflächendiffusion bzw. Gastransport, d.h. energetisch ungünstige, kleine Körner lösen sich auf und das Material wird volumenneutral an energetisch günstigeren Stellen, insbesondere am Kontakt zweier grösserer Körner wieder abgeschieden.

Unter RSiC versteht man allgemein einen rekristallisierten porösen Werkstoff aus 100 % α -SiC in Abgrenzung zu SSiC (gesinterten, meist dichten SiC Werkstoffen mit Sinterhilfs-

mitteln) und oxid- bzw. nitridgebundenen SiC Werkstoffen oder solchen mit anderen artfremden Bindephasen.

Die Verwendung chemisch unterschiedlicher Bindepartikel nach WO 92/11925 weist jedoch den Nachteil auf, dass die Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse und Korrosion beeinträchtigt wird, was jedoch für den Einsatz als Filterwerkstoff nachteilig ist. Darüber hinaus treten hier durch die chemische Verschiedenheit von Filterpartikeln und Bindematerial ebenfalls Probleme bei der Bindungsqualität und der Festigkeit des Filterkörpers auf. Außerdem ergeben sich durch den Einsatz unterschiedlicher Materialien auch Schwierigkeiten bei der Herstellung, da durch Verunreinigungen eutektische Schmelzen entstehen können, die ebenfalls für die Ausbildung eines Filterkörpers unerwünscht sind. Ferner liegen auch bei diesem Verfahren durch das Sintern des Bindematerials und das damit verbundene Aufschmelzen dieses Materials im Filterkörper Glasphasen vor, die zu einem Verschließen der Porenkanäle und zur Bildung von toten Bereichen im Filterkörper führen, was für die Filterleistung negativ ist.

In beiden Schriften zum Stand der Technik werden Filtermembranen aus SiC offenbar nur als Möglichkeiten im Rahmen einer allgemeinen Aufzählung mit erwähnt; die Wesentlichen Parameter, auf die es hier insbesondere ankommt wie Korngrößenverteilung des Primärkorns, Temperaturführung beim Rekristallisieren und die sich dabei ergebenden Filterleistungen werden dagegen nicht offenbart.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen porösen Keramikkörper, insbesondere eine Filtermembran aus SiC zum Einsatz bei der Cross-flow Filtration zu schaffen, der eine gute Festigkeit, gute Filtereigenschaften und gute Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen aufweist. Darüber hinaus soll ein derartiger poröser Keramikkörper einfach und effizient herzustellen sein und eine lange Lebensdauer bei möglichst hoher Filterleistung aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einem porösen Keramikkörper mit den Merkmalen des Anspruchs 16 sowie einem Filter mit

den Merkmalen des Anspruchs 23 Vorteilhaft Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Nach Maßgabe der Erfindung wird ein poröser Keramikkörper vorzugsweise aus SiC mit einer starken, gleichförmigen und homogen verteilten Porosität mit kontinuierlichen, etwa gleich großen Poren in einem dreidimensionalen Porennetzwerk dadurch geschaffen, dass eine Pulvermischung aus SiC Körnern mit einer bimodalen Korngrößenverteilung hergestellt und in eine gewünschte Form gebracht wird. Wie noch näher ausgeführt wird, kommt es hier im Wesentlichen auf zwei Korngrößenklassen an, wobei die erste Korngrößenklasse vorzugsweise eine definierte Ober- und Unterkorngröße und die zweite Korngrößenklasse vorzugsweise mindestens eine definierte Oberkorngrenze aufweist. Allerdings ist der wesentliche Aspekt, dass zwischen den Korngrößenklassen eine gewisse Mischungslücke vorliegt. Bei einer anschließenden Temperaturlagerung findet eine Rekristallisation statt, wobei die Körner der zweiten Korngrößenklasse, die vorzugsweise entsprechend klein gewählt worden sind, bei der Rekristallisation zu Gunsten der großen Körner verschwinden und damit eine Bindung der großen Körner erzeugen, wobei zwischen den großen Körnern in einem volumenneutralen Prozess gleichmäßige Poren entstehen. Auf diese Weise entsteht ein sehr homogener poröser Keramikkörper mit einer offenen Porosität ohne Totbereiche, der in idealer Weise für Filterzwecke geeignet ist. Die beiden Korngrößenklassen können vorzugsweise jeweils für sich mit einem sehr engen Korngrößenband gemäß der internationalen Normierung nach DIN ISO 8486-2 für Körnungen bis F1200 ($3\mu\text{m}$) und JIS R6001 für Körnungen bis JIS 8000 ($1\mu\text{m}$) eingesetzt werden. Dies sowie das Mengenverhältnis der großen zu den kleinen Korngrößen bestimmt die mittlere Korngröße der Körner in dem fertigen Keramikkörper sowie die mittlere Porengröße, so dass bei einem engen Korngrößenband eine sehr enge Poren- und Korngrößenverteilung erzielt werden kann. Es ist aber ebenfalls möglich, dass sowohl die große Korngrößenklasse als auch die feinere Körnung, die bei der Rekristallisation vollständig aufgezehrt wird, aus mehreren Kornfraktionen besteht, wobei es insbesondere auf das Größenverhältnis zwischen der feinsten Körnung der großen Korngrößenklasse und der größten Körnung der feinen Korngrößenklasse ankommt. Die feine Körnung kann insbesondere auch eine sogenannter Run-off-the-mill-grade mit einer breiten Kornverteilung aber klar definierter Oberkorngrenze sein. Nach der Rekristallisation bewegen sich sowohl die Korngröße der Körner als auch die Porengröße in einem sehr en-

gen und definierten Bereich. Darüber hinaus wird durch die Rekristallisation erreicht, dass die Körner des fertigen porösen Keramikkörpers eine abgerundete Form aufweisen, was sich ebenfalls positiv auf die Filtereigenschaften und die Lebensdauer einer entsprechenden Filtermembran auswirkt.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des oben näher definierten bimodalen Keramikkörnergemisches zwei Chargen von Keramikpulvern mit einer ersten mittleren großen Korngröße (Grobkorn) und einer zweiten mittleren kleineren Korngrößenklassen (Feinkorn) eingesetzt, die zudem definierte maximale und/oder minimale Korngrößen aufweisen, siehe DIN ISO 8486-2 für Körnungen bis F1200 ($3\mu\text{m}$) und JIS R6001 für Körnungen bis JIS 8000 ($1\mu\text{m}$). Noch feinere Pulver mit ähnlich engen Kornbändern sind von verschiedenen Herstellern erhältlich: JIS 9000 ($d_{50} = 0,75\ \mu\text{m}$), JIS 10000 ($d_{50} = 0,60\ \mu\text{m}$) oder JIS 20000 ($d_{50} = 0,40\ \mu\text{m}$). Entsprechend den Normen sind für die Körnungen neben der mittleren Korngröße d_{50} auch ober (d_3) und untere (d_{94}) Grenzen für die Korngrößen festgelegt. Durch diese oberen und unteren Grenzen für die Körner (Korngrößenklasse) wird insbesondere die entstehende Korngröße im fertigen, porösen Keramikkörper als auch die Porengröße noch definierter in einem engen Bereich gehalten. Auf diese Weise ist es möglich, eine Filtermembran mit einer homogenen, gleichmäßig definiert einstellbaren Poren- sowie Korngröße zu erzeugen.

Vorzugsweise liegt das Größenverhältnis zwischen erstem und zweitem Keramikpulver also zwischen Grobkorn und Feinkorn im Bereich 6:1 bis 2:1, vorzugsweise um 4:1 bis 3:1. Das Verhältnis beschränkt sich für sehr feine erste Körnungen durch die Verfügbarkeit geeigneter zweiter Körnungen auf 2:1. Das Mischungsverhältnis zwischen erster und zweiter Körnung beträgt 6:1 bis 1:1, vorzugsweise 4:1 bis 2:1. Wie bereits oben ausgeführt, kann durch das Größen- und/oder Mischungsverhältnis auch die Veränderung der Korngröße im fertigen Produkt zur Ausgangskorngröße bzw. die Korngröße im Bezug auf die Porengröße eingestellt werden. Vorteilhafte Kombinationen sind jeweils abhängig von der angestrebten Porengröße und sind so zu wählen, dass sich in der ungebrannten Membrane die höchstmögliche Packungsdichte ergibt. Ein zu kleiner oder zu grosser Feinkornanteil beeinträchtigt die Festigkeit nach der Rekristallisation; entweder weil zu wenig Feinkorn für die Rekristallisation zur Verfügung steht oder weil ein zu hoher Feinkornanteil den direkten Kon-

takt zwischen ersten grossen SiC Körnern verhindert und zu höheren Porosität mit größeren Poren führt.

Bei einer interessanten Ausgestaltung des Verfahrens werden mehrere Schichten von porösen Keramikkörpern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nacheinander abgeschieden, so dass ein Gradient der mittleren Korngröße bzw. der Porengröße im Schichtkörper eingestellt werden kann. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, auf einem grobporösen Substrat, beispielsweise einem Filterträger, eine Membran mit immer kleiner werdenden Porendurchmessern und Korngrößen zu erzeugen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, Nicht-Oxidkeramik und insbesondere SiC (α -SiC) für die Herstellung von Filtermembranen zu verwenden, wobei eine gleichmäßige, durchgehend offene, dreidimensionale Porenstruktur erzeugt werden kann.

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Keramikpulvergemisch zu einer Schlämme oder Schlicker verarbeitet und über Nassformgebungsverfahren ein Grünkörper erzeugt, wie z.B. durch Gießen. Der Grünkörper wird nach einem Trocknungsschritt der Rekristallisation unterzogen, wobei die Temperatur und die Dauer der Temperaturbehandlung von den gewählten Korngrößen abhängen. Für die Erzeugung einer dreilagigen Filtermembran kann beispielsweise das Keramikpulver für die erste Schicht eine mittlere Korngrößen für das erste Korn im Bereich von 6,5 bis 23 μm , für die zweite Schicht im Bereich von 1 bis 9 μm und für die dritte Schicht im Bereich von 0,5 bis 2 μm aufweisen, während das Feinkorn entsprechend im Bereich von 0,3 bis 2,0 μm je nach Grobkornfraktion gewählt wird. Je kleiner die Korngrößen der entsprechenden Schicht sind, desto niedriger muss die Temperatur und desto kürzer die Temperaturbehandlung für die Rekristallisation gewählt werden, wobei für die beschriebenen Schichten für die erste Schicht 90 Minuten bei 1950°C für die zweite Schicht 60 Minuten bei 1800°C und für die dritte Schicht 30 Minuten bei 1750°C als Anhaltspunkte dienen können.

Je nach Größe der verwendeten Keramikkörner, vorzugsweise α -SiC-Körner, ist die genaue Temperatur und Zeitdauer im Einzelfall zu bestimmen, wobei die richtige Temperatur und Dauer dann gewählt ist, wenn im fertigen und porösen Keramikkörper die feinen zweiten

Körner vollständig verschwunden sind und noch kein Riesenkornwachstum (Überbrand) stattgefunden hat. Zwischen diesen beiden Grenzen muss dementsprechend die Temperatur und Zeit gewählt werden, so dass sich in den Membranschichten möglichst gerundete Körner ergeben, siehe Fig. 2 und 3.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bei richtiger Temperaturführung somit möglich, poröse Keramikkörper bzw. Filter und hier insbesondere Cross-flow Membranfilter bzw. Membranen zu schaffen, die eine homogene Struktur aus nahezu einheitlich großen Poren und Körnern aufweisen, wobei die Poren in einem durchgehend offenen, dreidimensionalen Netzwerk vorliegen und die Keramikkörner durch die Rekristallisation eine im Wesentlichen abgerundete Form aufweisen.

Vorteilhaft ist bei den erfindungsgemäßen Keramikkörpern, dass während der Rekristallisation keine Schmelzphase auftritt und somit der Keramikkörper im Wesentlichen frei von einem Glasgefüge bzw. einer Schmelzphase ist, welche beim Sintern nach dem Stand der Technik durch die angeschmolzenen Körner entsteht. Der erfindungsgemäße Keramikkörper zeichnet sich zudem dadurch aus, dass die Keramikkörner aus Nicht-Oxidkeramik und insbesondere SiC (α -SiC) nicht im amorphen Zustand vorliegen, sondern durch die Rekristallisation im Wesentlichen zu 100 % kristallin sind.

Somit ist es möglich, poröse Keramikkörper mit definierten Poren- und Korngrößen mit einem gleichmäßigen, offenen Porennetz mit einer Porosität von 35% bis 65 %, vorzugsweise um 50% Porosität (abgeschätzt aus den lichtmikroskopischen Bildern) ausschließlich aus α -SiC zu erzeugen, welches als Filtermembran auf einem grobporösen Träger ebenfalls aus SiC aufgebracht ist.

Weitere Vorteile, Kennzeichen und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden bei der nachfolgenden detaillierten Beschreibung von Ausführungsbeispielen deutlich. Die beigefügten Diagramme bzw. Photographien zeigen in

- Fig. 1 ein Diagramm, bei dem der Fluß über dem Druck (TMP) für erfindungsgemäß hergestellte Membranen im Vergleich zu konventionellen Membranen dargestellt ist;
- Fig. 2 a bis c drei Diagramme, die herausragende Chemikalienbeständigkeit von ca. 45 mm langen Filterabschnitten nach Auslagerung in 2% HCl, 5% HNO₃ und 10% NaOH bei 97 °C.
- Fig. 3 einen Anschliff einer zweilagigen SiC-Membran in der Ecke eines quadratischen Kanals eines konventionellen SiC Trägers mit einer mittleren Korngröße von ca. 9 µm (F600) in der ersten und ca. 3 µm (F1200) in der zweiten Lage bei 240-facher Vergrößerung;
- Fig. 4 einen Anschliff einer ebenfalls zweilagigen SiC-Membran aus der Mitte eines quadratischen Kanals eines SiC Trägers mit der selben ersten Schicht wie in Fig. 2 und ca. 2 µm (JIS6000) in der zweiten Schicht bei 240-facher Vergrößerung ist;
- Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten SiC-Membran auf einem SiC-Träger;
- Fig. 6 einen Anschliff einer zweilagigen SiC-Membran mit Unterbrand mit unerwünschten Resten von zweitem Korn in der Struktur und in
- Fig. 7 einem Anschliff einer zweilagigen SiC-Membran mit Überbrand der zweiten Schicht, gekennzeichnet durch unerwünschte grossen Poren und Riesenkornwachstum durch Zusammenwachsen mehrerer SiC Körner.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden RSiC Träger basierend auf dem Grobkorn einer SiC Fraktion F240 nach DIN ISO 8466-2 mit 25 mm Durchmesser und 302 mm Länge durch Extrusion und anschließende Temperaturbehandlung bei hohen Temperaturen hergestellt. Auf diesem RSiC Träger wurde eine erste Membranschicht aus einer Schlämme abgeschieden, die aus 30% SiC-Körnern (75% F600 und 25 % JIS9000), 5 % einer 10%igen Polyvinylalkohol-Lösung als temporärer Binder des Grünkörpers und 65% Wasser besteht. Diese Schicht wurde nach dem Trocknen bei ca. 1950°C für zwei Stunden gebrannt. Auf diese erste Membranschicht, die zur Verringerung der Porengröße des SiC Trägers dient, wurde eine zweite Membranschicht abgeschieden, und zwar aus unterschiedlichen Korn-

größenverteilungen von F800 bis F1200 als Grobkorn mit JIS 9000 als Feinkorn und JIS6000 bis JIS 9000 als Grobkorn und JIS20000 als Feinkorn. Nach dem Trocknen wurden die entsprechenden Module bei 1850°C, 1800°C bzw. 1750°C in Argon für 60 bzw. 30 Minuten ausgebrannt, um ca. 0,2 mm dicke, poröse rekristallisierte Membranen auf SiC-Trägern zu bilden. Mit diesen so hergestellten Filterelementen wurden Cross-flow Filter Versuche durchgeführt, deren Ergebnis im Diagramm der Fig. 1 dargestellt ist. Hier ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Filtermembranen beim Test neuer Module mit Wasser bei einem überraschend niedrigen TMP von < 1 bar bereits einen mehrfach größeren Fluß aufweisen als die Vergleichsproben mit verschiedenen weißen Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen von 0,1 bis 0,8 µm Durchmesser. Höhere TMP sind auf dem herkömmlichen Teststand nicht möglich wegen der aussergewöhnlich hohen Permeabilität der neuen Filtermodule. In einem zweiten Versuch mit einer Aufschlämmung von 2% Bäckerhefe in Wasser hat sich weiter gezeigt, dass bereits eine Membrane aus Körnung F1000 in der Lage ist eine Trennschärfe von >99,5% zu erbringen. Dies zeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Filtermodule eine weitaus bessere Porenstruktur besitzen, als dies bei herkömmlichen Filterelementen möglich war.

Die Fig. 2a-c) zeigen außerdem die gute Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen Membranen, die in den Vergleichstests eine geringere Gewichtsabnahme und somit geringeren korrosiven Angriff zeigen.

Um die Porengrößenverteilung der Membranen und/oder das Gießverhalten der Schlicker gezielt zu verändern, ist es auch möglich, dass die erste Korngrößenklasse z. B. aus 40% F600 (9 µm) und 30% F1200 (3 µm) sowie die zweite Korngrößenklasse aus 20% JIS9000 (1 µm) und 10% JIS20000 besteht, wobei die kleinste Körnung der ersten Korngrößenklasse und die größten Körnung der zweiten Korngrößenklasse das für die Rekristallisation notwendige Größenverhältnis von min 2:1 aufweisen (im Beispiel 3:1).

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß hergestellte SiC-Filtermembranen auf grobporösen SiC Trägern sind in den Figuren 3 bis 6 gezeigt. Die Fig. 2 zeigt in einem Schlibbild eine zweilagige SiC-Membran auf einem SiC Träger bei 240-facher Vergrößerung. Auf dem SiC Träger 1 sind zwei Schichten 2 (F600) und 3 (F1200) von SiC-Membranen zu erkennen, die

jeweils eine sehr homogene und gleichmäßige sowie enge Korngrößen- bzw. Porengrößenverteilung aufweisen. Gleiches gilt für die zweilagige Membran (Schichten 20 und 30) auf dem SiC-Träger 10 der Fig. 3 ebenfalls bei 240-facher Vergrößerung. Die Membrane 20 wurde mit Grobkorn einer SiC Fraktion mit der Korngrößenverteilung F600 hergestellt und 90 min bei ca. 1950°C gebrannt. Die Membrane 30 wurde aus JIS6000 hergestellt und 60 min bei ca. 1800°C gebrannt.

Die abgerundete Form der SiC Körner insbesondere in der Membran ist in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Fig. 4 deutlich zu sehen, wo eine SiC-Membran 200 auf einem SiC Träger 100 dargestellt ist.

Fig. 5 zeigt am Beispiel einer zweilagigen Schicht die Auswirkungen von Unterbrand; zu Demonstrationszwecken wurde hier sowohl eine ungebrannte 1. Schicht (2000), als auch eine feinere 2. Schicht (3000) auf einem SiC-Träger (1000) einer für die zweite Schicht nicht ganz ausreichenden Temperaturbehandlung ausgesetzt. Als Ergebnis sind die ersten SiC Körner noch scharfkantig und die Zwischenräume enthalten Anteile an zweitem Korn, wobei die erste Schicht aus F600, die eine höhere Temperatur erfordert, erwartungsgemäss deutlich mehr Feinkorn enthält.

Fig. 7 zeigt im rechten Bildteil eine überbrannte 2. Schicht mit Riesen Kornwachstum. Kennzeichen des Riesen Kornwachstums sind das Zusammenwachsen von ersten SiC Körnern, gleichzeitig entstehen durch die volumenneutrale Materialumlagerung einzelne unerwünschte grosse Poren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers, insbesondere einer Filtermembran, welches folgende Schritte umfasst:
 - A) Auswählen eines ersten Keramikpulvers (Grobkorn) mit einer ersten Korngrößenklasse,
 - B) Auswählen eines zweiten Keramikpulvers (Feinkorn) mit einer zweiten Korngrößenklasse, welche mit Abstand kleiner als die erste Korngrößenklasse ist,
 - C) Mischen der beiden Keramikpulver zur Herstellung eines Pulvers mit bimodaler Korngrößenverteilung und Formen eines Formkörpers aus dem Pulvergemisch sowie
 - D) Erhitzen und Auslagern des Formkörpers bei einer Temperatur und für eine Zeitdauer, so dass durch Rekristallisation des Formkörpers die Körner mit der zweiten Korngröße aufgelöst werden und durch Anlagerung des Materials der zweiten Keramikkörner an die ersten Keramikkörner diese untereinander fest verbunden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet, dass
die Körner des ersten und/oder zweiten Keramikpulvers eine definierte maximale und/oder minimale Korngröße aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2
dadurch gekennzeichnet, dass
im Verfahrensschritt C) die Keramikpulver in einer Schlämme vorliegen und die Formgebung über Gießen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
vor dem Verfahrensschritt D) ein Trocknungsschritt erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
das Mischungsverhältnis zwischen erstem und zweitem Keramikpulver (Grobkorn/Feinkorn) im Bereich von 6:1 bis 1:1, vorzugsweise 4:1 bis 2:1 liegt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
das Größenverhältnis zwischen der mittleren Korngröße oder der kleinsten Körnung

des ersten Keramikpulvers und der mittleren Korngröße oder der größten Körnung des zweiten Keramikpulvers (Grobkorn/Feinkorn) im Bereich von 6:1 bis 2:1, vorzugsweise bei 3:1 liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
für die ersten und zweiten Keramikkörner Chargen mit enger Korngrößenverteilung eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
sowohl für die ersten Keramikkörner Kornbänder oder Korngemische mit definierter Ober- und Unterkorngröße als auch für die zweiten Keramikkörner Kornbänder bzw. Korngemische mit definierter Oberkorngrenze eingesetzt werden, wobei das Größenverhältnis zwischen der feinsten Kornfraktion der ersten Keramikkörner und der größten Kornfraktion der zweiten Keramikkörner von mindestens 2:1 gewählt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
die Verfahrensschritte A) bis D) schichtweise mit Keramikpulvern unterschiedlicher Korngrößen, insbesondere kleiner werdenden mittleren Korngrößen wiederholt werden, so dass bei dem Keramikkörper quer zu den Schichten ein Gradient bezüglich der mittleren Korngröße eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
das Formen des Formkörpers im Verfahrensschritt C) auf einem Substrat, insbesondere in Porenkanälen eines porösen Keramikkörper aus dem gleichen Material erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
die Keramikkörner aus Nicht-Oxid-Keramik sind und insbesondere sortenrein sind
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet, dass
als Keramikkörner sowohl für das erste als auch das zweite Keramikpulver im We-

sentlichen neben unvermeidbaren Verunreinigungen ausschließlich α -SiC-Körner eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

dadurch gekennzeichnet, dass

für eine erste Schicht die Korngrößen des ersten Keramikpulvers im Bereich von 6,5 μm (FEPA 800) bis 23 μm (FEPA 360) liegen, für eine zweite Schicht im Bereich von 1,5 μm (JIS 7000) bis 6,5 μm (FEPA F800) und für eine dritte Schicht im Bereich von 0,5 μm (JIS 10000) bis 2 μm (JIS 6000) liegen, wobei als zweites Keramikpulver für die erste Schicht vorzugsweise JIS6000, für die zweite Schicht JIS9000 und für die dritte Schicht JIS20000 oder jeweils äquivalente Kornbänder eingesetzt werden

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

dadurch gekennzeichnet, dass

die Temperatur und die Brenndauer im Verfahrensschritt D) so gewählt wird, dass nahezu keine Körner des zweiten Keramikpulvers im Gefüge des fertigen Keramikkörpers mehr vorhanden sind und gleichzeitig die Korngröße möglichst nahe im Bereich der Ausgangskorngröße des ersten Keramikpulvers bleibt und somit Riesenkornwachstum vermieden wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

dadurch gekennzeichnet, dass

für das erste Keramikpulver Korngrößen im Bereich von 0,9 μm bis 17 μm und für das zweite Keramikpulver Korngrößen im Bereich von 0,2 μm bis 3 μm verwendet werden.

16. Poröser Keramikkörper, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer im Wesentlichen homogenen Struktur aus miteinander verbundenen, offenen Poren und Keramikkörnern, wobei die Keramikkörner eine im Wesentlichen abgerundete Form aufweisen und wobei sowohl die Keramikkörner als auch die Poren im Wesentlichen in zumindest definierten Bereichen in einem engen Korngrößen- bzw. Porengrößenbereich liegen.

17. Keramikkörper nach Anspruch 16

dadurch gekennzeichnet, dass

die definierten Bereiche enger Korn- bzw. Porengrößenverteilung als Schichten auf

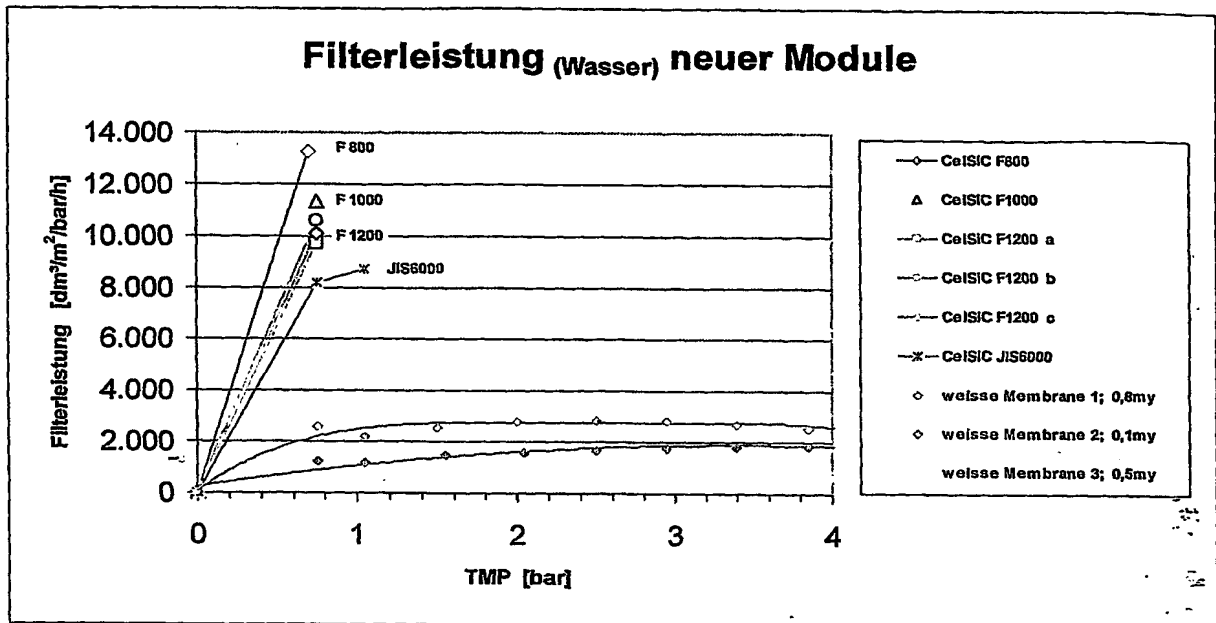
einem grobporösen Träger oder insbesondere in Porenkanälen eines grobporösen Trägers vorliegen.

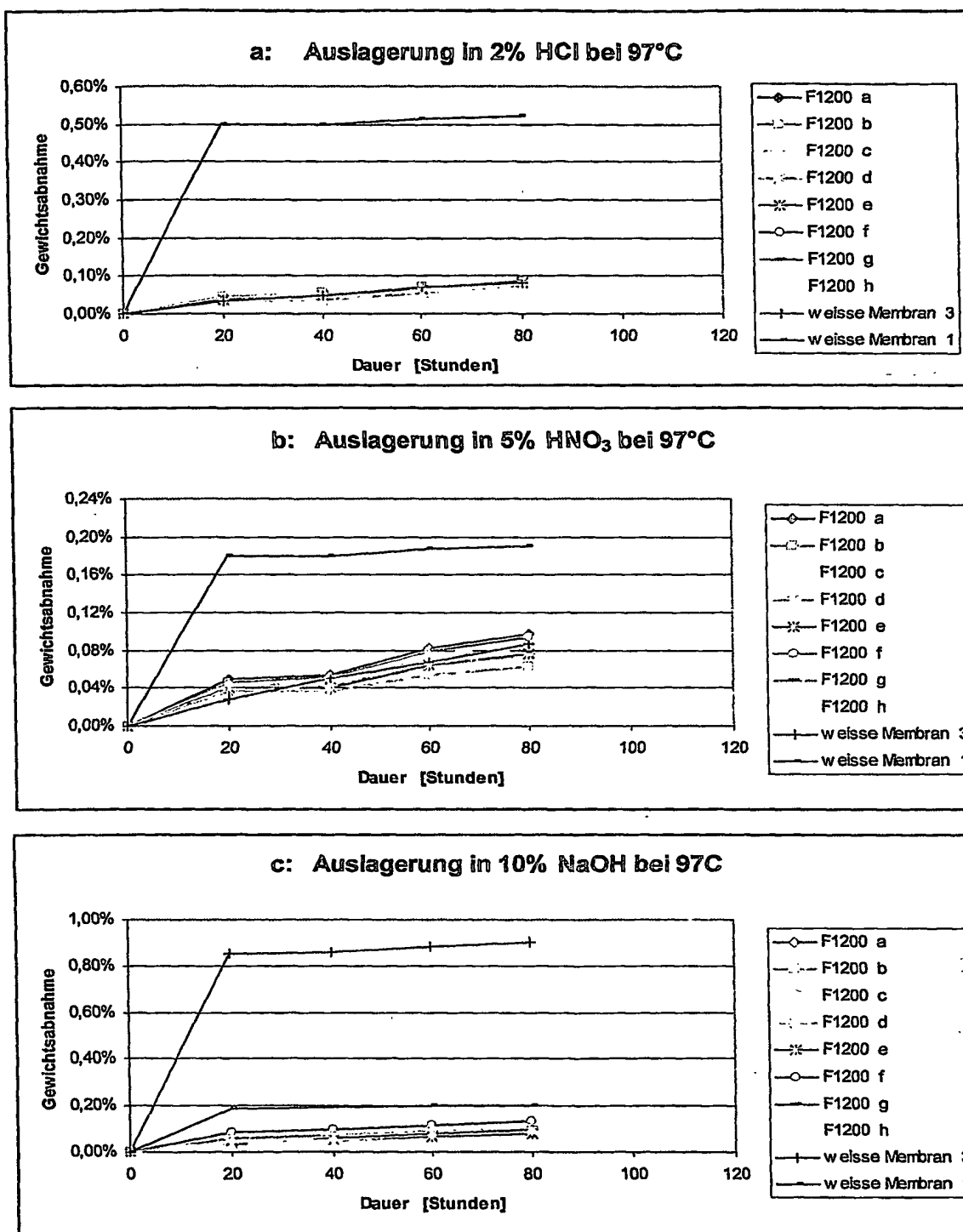
18. Keramikkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 17
dadurch gekennzeichnet, dass
die Keramikkörner im Wesentlichen vollständig in kristalliner Form vorliegen.
19. Keramikkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 18
dadurch gekennzeichnet, dass
der Keramikkörper im Wesentlichen frei von Schmelzphase ist.
20. Keramikkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 19
dadurch gekennzeichnet, dass
die Keramikkörner aus Nicht-Oxid-Keramik sind und insbesondere sortenrein sind.
21. Keramikkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 20
dadurch gekennzeichnet, dass
der Körper bis auf unvermeidbare Verunreinigungen ausschließlich α -SiC enthält.
22. Keramikkörper nach einem der Ansprüche 14 bis 21
dadurch gekennzeichnet, dass
er eine ausreichende Festigkeit zum Einsatz als Filtermembran, insbesondere in einem Cross-flow Membranfilter aufweist.
23. Filter, insbesondere Cross-flow Membranfilter, mit einem Keramikkörper nach einem der vorhergehenden Produktansprüche, insbesondere einer SiC-Membran, auf einem grobporösen Träger, insbesondere SiC-Träger, vorzugsweise hergestellt nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche.
24. Filter nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, dass
er mit einer zweilagigen Membran bei 1 bar TMP im Test mit Wasser einen Fluss von grösser 5, vorzugsweise 6, insbesondere 8 m³ pro m², bar und Stunde oder mit einer dreilagigen Membran von grösser 3, vorzugsweise 4, insbesondere 6 m³ pro m², bar und Stunde aufweist.

25. Filter nach Anspruch 23 oder 24,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Filter weiterhin eine Schicht aus poröser Oxidkeramik insbesondere für die Nano-Filtration umfasst.

**Fig. 1**

Fig. 2

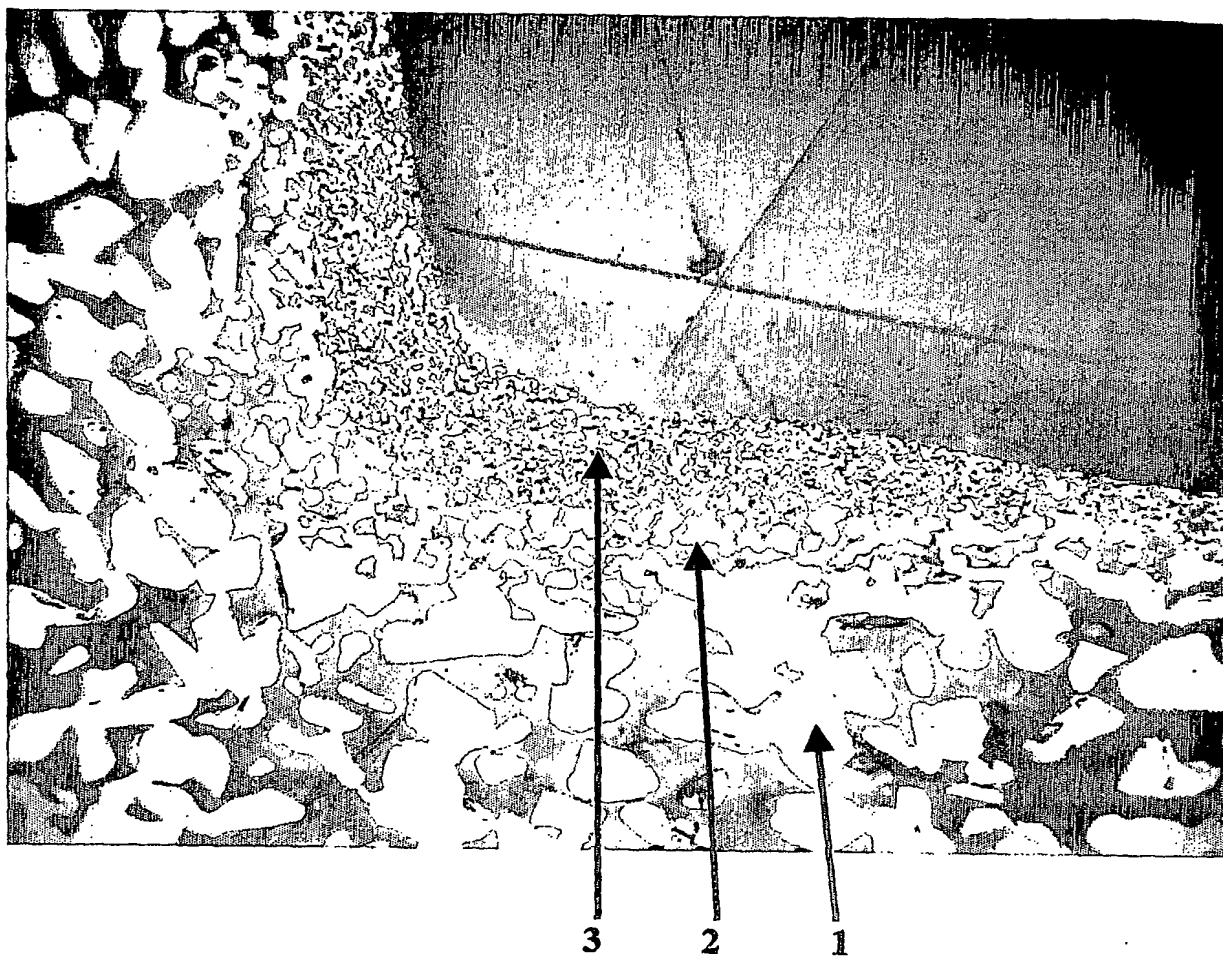


Fig.3

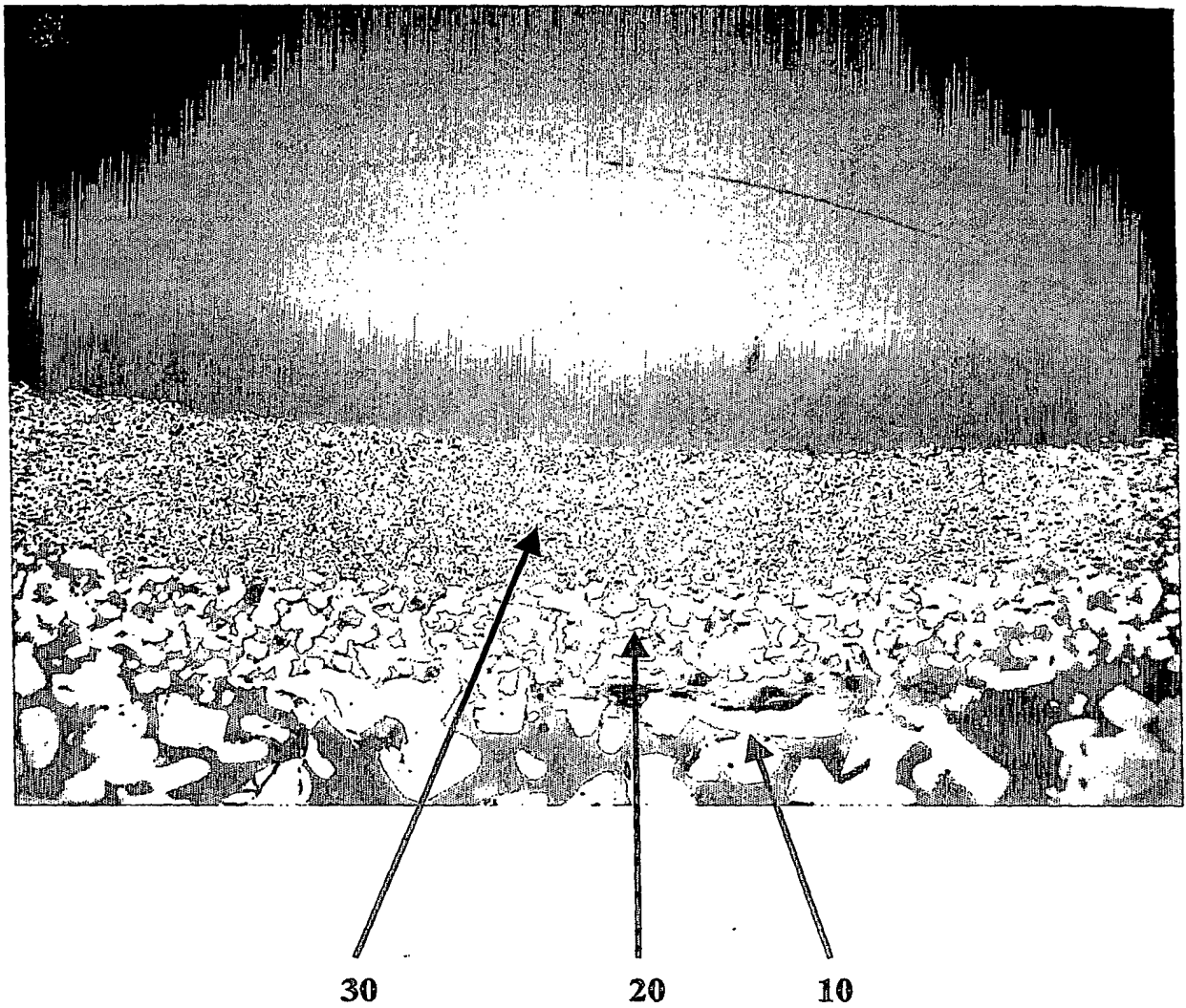


Fig. 4

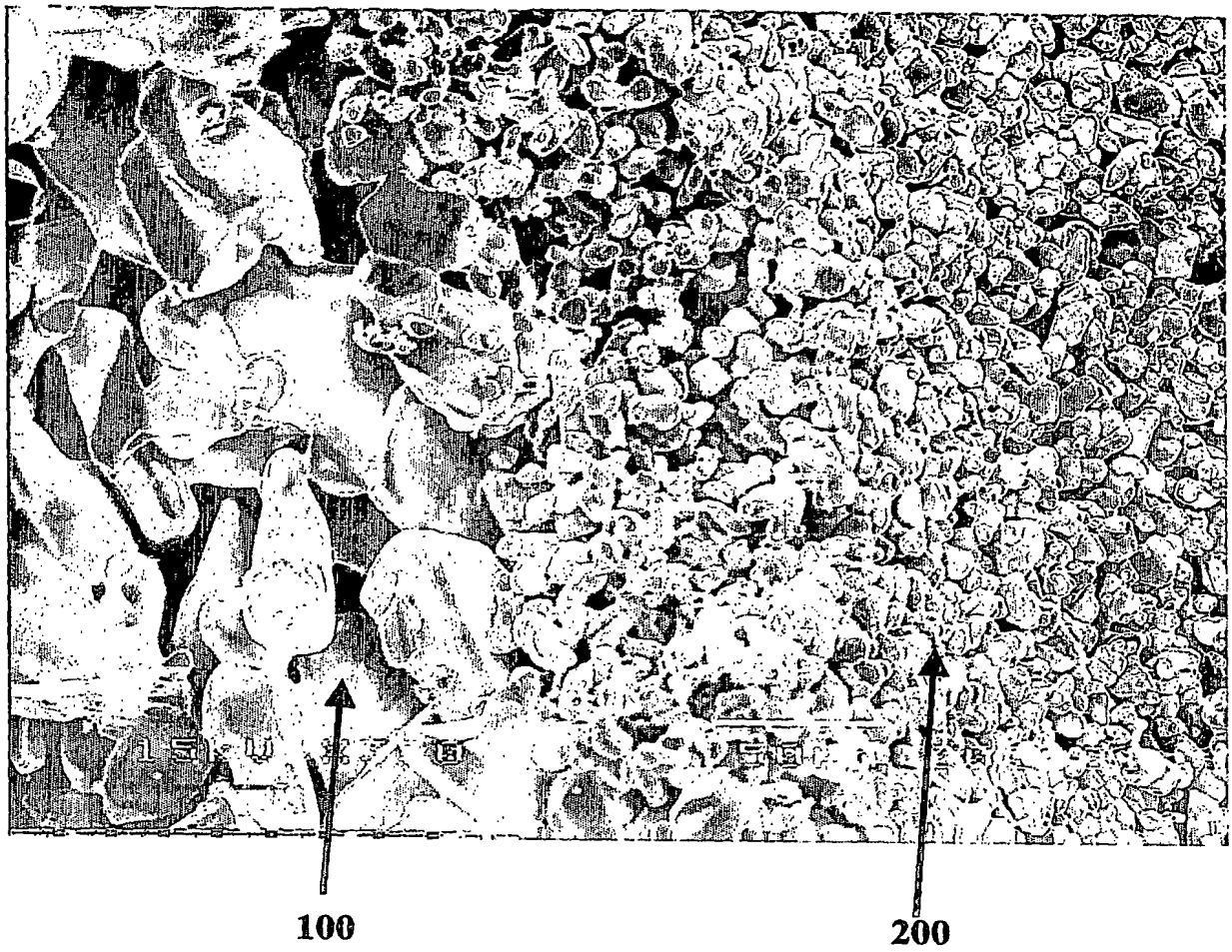


Fig. 5

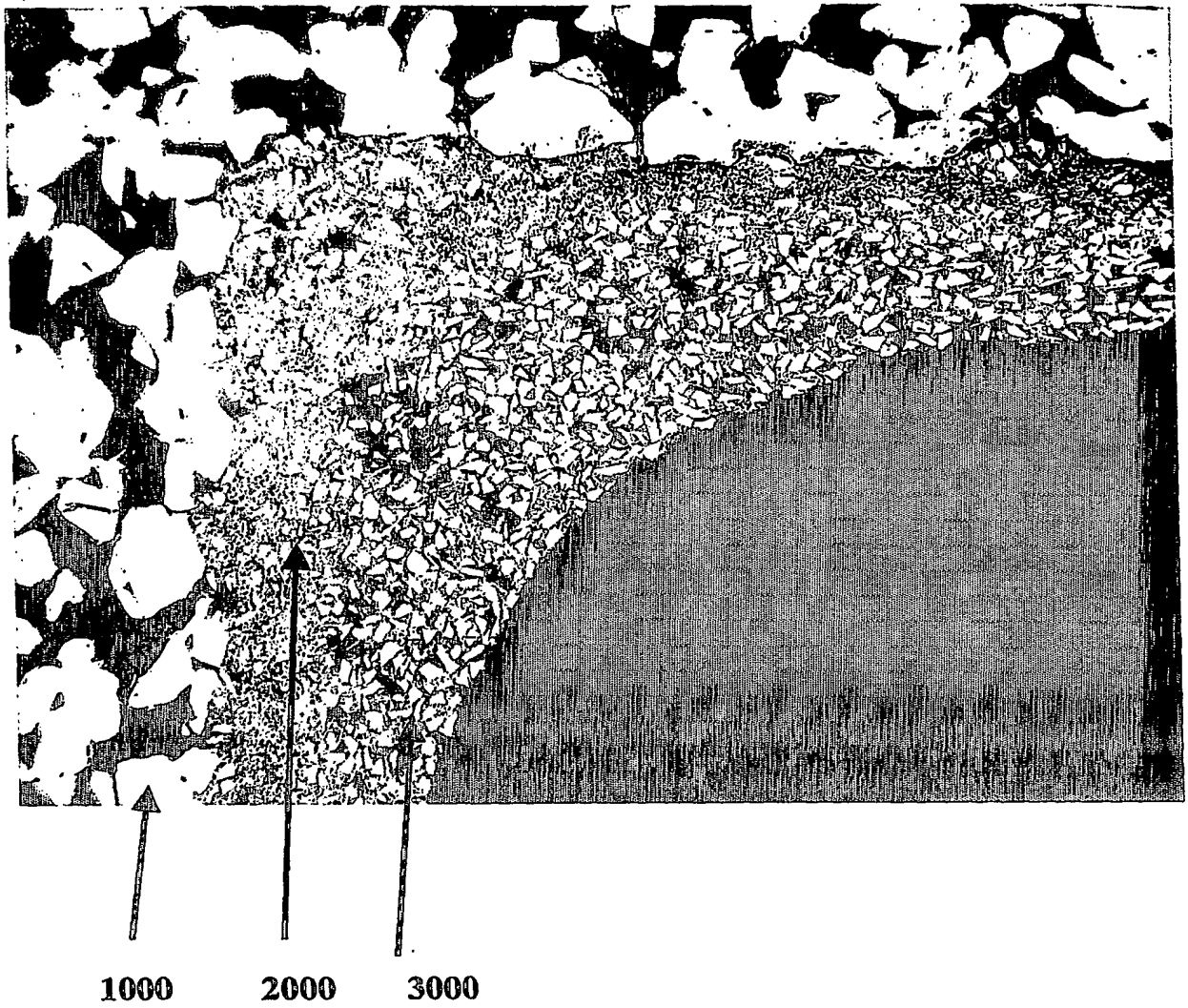


Fig. 6

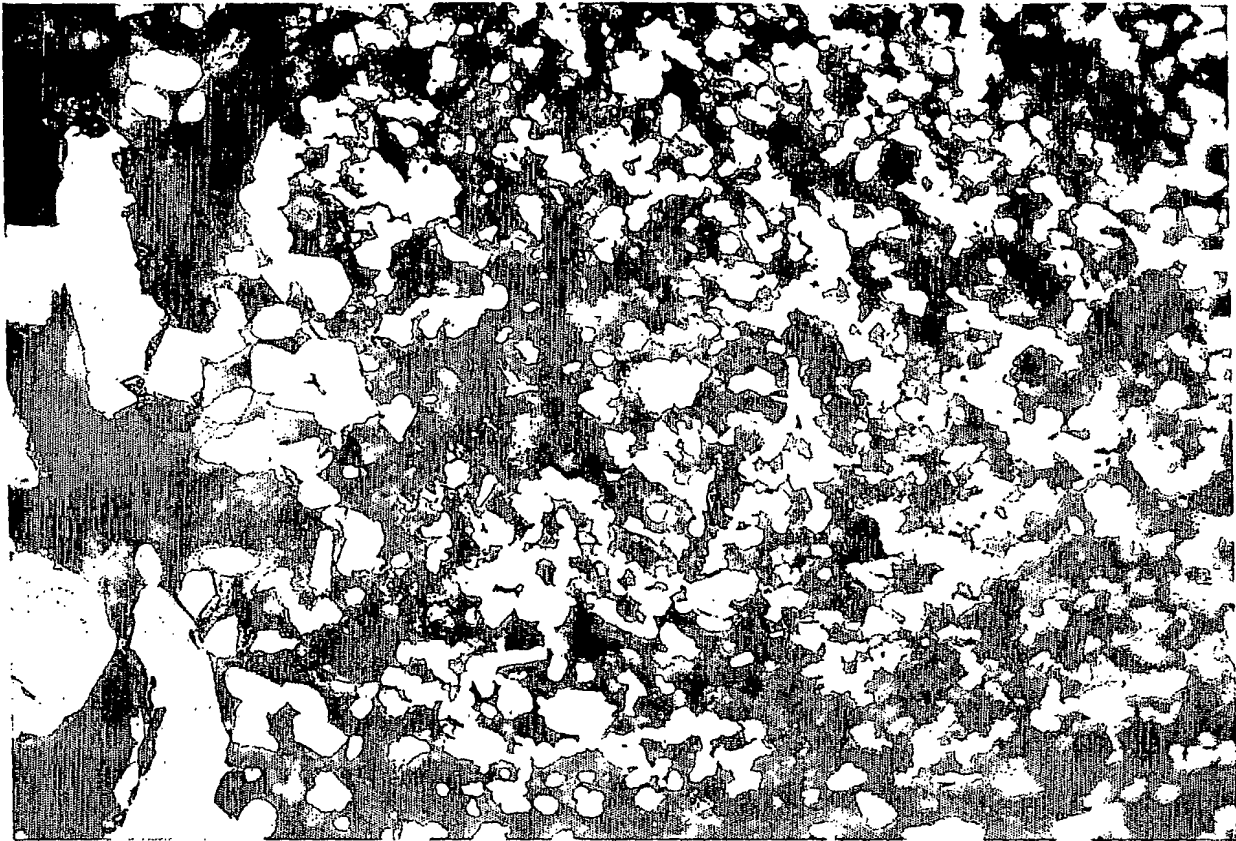


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D39/20 B01D71/02 B32B18/00 C04B38/00 C04B35/573

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B32B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 790 672 A (NORTON GRINDING WHEEL CO LTD) 12 February 1958 (1958-02-12) das ganze Dokument, insbesondere die Beispiele	1-8, 11, 12, 14-16, 18-23
X	KRIEGESMANN J., JODLAUK J.: "Consolidation Behaviour of Extremely Fine Grained Recrystallized Silicon Carbide" KERAM Z., KERAMISCHE ZEITSCHRIFT, vol. 51, no. 8, 1999, pages 648-652, XP009037194 FREIBURG das ganze Dokument, siehe insbesondere Probenvorbereitung & Tafel 1 -/--	1-8, 11, 12, 14-16, 18-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2004

Date of mailing of the international search report

18/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRIEGESMANN J., JODLAUK J.: "Characterizing the Consolidation of Bimodally Distributed Fine-Grained Silicon Carbide Powders" CFI CERAM FORUM INT, vol. 79, no. 12, December 2002 (2002-12), pages D32, E37-E44, XP009037199 das ganze Dokument, siehe insbesondere Tabelle, Abbildungen 2a-f & 3	1-8,11, 12, 14-16, 18-23
X	DE 31 49 796 A (KEMPTEN ELEKTROSCHMELZ GMBH) 23 June 1983 (1983-06-23) the whole document	1-8,11, 16,18-20
X	US 6 214 078 B1 (VLACH THOMAS J ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) column 3, line 8 - line 37; claims; figures 1,2; example 1	16,18-23
X	WO 03/024892 A (STOBBE PER ; STOBBE TECH HOLDING AS (DK)) 27 March 2003 (2003-03-27) cited in the application Beispiel 1, Probe R, Tabelle 1-1, Seite 15, Zeilen 22-25, Abbildung 4, Beispiel 4, Seite 12, Zeile 16 - Seite 14, Zeile 26, Anspruch 13	1-25
A	US 6 126 833 A (STOBBE PER ET AL) 3 October 2000 (2000-10-03) the whole document	23-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 790672	A	12-02-1958	NONE	
DE 3149796	A	23-06-1983	DE 3149796 A1	23-06-1983
US 6214078	B1	10-04-2001	NONE	
WO 03024892	A	27-03-2003	WO 03024892 A1	27-03-2003
US 6126833	A	03-10-2000	EP 1171224 A1	16-01-2002
			JP 2002537104 A	05-11-2002
			WO 0050156 A1	31-08-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007521

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D39/20 B01D71/02 B32B18/00 C04B38/00 C04B35/573

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B32B C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 790 672 A (NORTON GRINDING WHEEL CO LTD) 12. Februar 1958 (1958-02-12) das ganze Dokument, insbesondere die Beispiele	1-8, 11, 12, 14-16, 18-23
X	KRIEGESMANN J., JODLAUK J.: "Consolidation Behaviour of Extremely Fine Grained Recrystallized Silicon Carbide" KERAM Z., KERAMISCHE ZEITSCHRIFT, Bd. 51, Nr. 8, 1999, Seiten 648-652, XP009037194 FREIBURG das ganze Dokument, siehe insbesondere Probenvorbereitung & Tafel 1 ----- -/-	1-8, 11, 12, 14-16, 18-23



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007521

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KRIEGESMANN J., JODLAUK J.: "Characterizing the Consolidation of Bimodally Distributed Fine-Grained Silicon Carbide Powders" CFI CERAM FORUM INT, Bd. 79, Nr. 12, Dezember 2002 (2002-12), Seiten D32, E37-E44, XP009037199 das ganze Dokument, siehe insbesondere Tabelle, Abbildungen 2a-f & 3	1-8, 11, 12, 14-16, 18-23
X	DE 31 49 796 A (KEMPTEN ELEKTROSCHMELZ GMBH) 23. Juni 1983 (1983-06-23) das ganze Dokument	1-8, 11, 16, 18-20
X	US 6 214 078 B1 (VLACH THOMAS J ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 37; Ansprüche; Abbildungen 1, 2; Beispiel 1	16, 18-23
X	WO 03/024892 A (STOBBE PER ; STOBBE TECH HOLDING AS (DK)) 27. März 2003 (2003-03-27) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1, Probe R, Tabelle 1-1, Seite 15, Zeilen 22-25, Abbildung 4, Beispiel 4, Seite 12, Zeile 16 - Seite 14, Zeile 26, Anspruch 13	1-25
A	US 6 126 833 A (STOBBE PER ET AL) 3. Oktober 2000 (2000-10-03) das ganze Dokument	23-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 790672	A	12-02-1958	KEINE
DE 3149796	A	23-06-1983	DE 3149796 A1 23-06-1983
US 6214078	B1	10-04-2001	KEINE
WO 03024892	A	27-03-2003	WO 03024892 A1 27-03-2003
US 6126833	A	03-10-2000	EP 1171224 A1 16-01-2002 JP 2002537104 A 05-11-2002 WO 0050156 A1 31-08-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.